

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-189746

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月13日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
C 0 9 D 201/00		C 0 9 D 201/00
C 0 8 J 7/00	3 0 3	C 0 8 J 7/00 3 0 3
7/06		7/06
C 0 8 L 65/00		C 0 8 L 65/00
C 0 9 K 3/16	1 0 8	C 0 9 K 3/16 1 0 8 C
審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 11 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願平9-359672	(71) 出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(22) 出願日	平成9年(1997)12月26日	(72) 発明者	齊田 義弘 福島県河沼郡河東町大字東長原字長谷地 111 昭和電工株式会社東長原工場内
		(72) 発明者	若沢 栄実 福島県河沼郡河東町大字東長原字長谷地 111 昭和電工株式会社東長原工場内
		(72) 発明者	阿部 進翼 福島県河沼郡河東町大字東長原字長谷地 111 昭和電工株式会社東長原工場内
		(74) 代理人	弁理士 矢口 平
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 帯電防止処理剤およびその利用方法、該被覆物品

(57) 【要約】

【課題】 自己ドーブ型導電性高分子からなる帯電防止処理の常温安定性を改善し、その効果を活かした該処理剤の利用方法及び該被覆物品を提供する。

【解決手段】 本発明は、分子内に芳香族スルホン酸基を有する自己ドーブ型導電性高分子の溶液に、pH緩衝作用を有する混合物を添加することによって溶液中のpH低下および導電性の低下（該溶液から作製した塗膜抵抗の上昇）を防ぐことができる新帯電防止処理液を製造する。さらに、その効果を活かした利用方法及び経時変化の小さい安定性の優れた該帯電防止処理剤の被覆物品を提供する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子内に芳香族スルホン酸基を有する自己ドーパ型導電性高分子とpH緩衝作用を有する混合物を少なくとも含むことを特徴とする帯電防止処理剤。

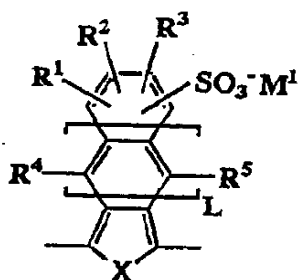
【請求項2】 請求項1記載のpH緩衝作用を有する混合物が弱酸と塩基から構成されることを特徴とする帯電防止処理剤。

【請求項3】 請求項2記載の弱酸と塩基から構成される混合物がカルボン酸誘導体とアミン誘導体を少なくとも含むことを特徴とする帯電防止処理剤。

【請求項4】 塩基またはアミン誘導体がアンモニアであることを特徴とする前記請求項2または3記載の帯電防止処理剤。

【請求項5】 分子内に芳香族スルホン酸基を有する自己ドーパ型導電性高分子が、下記一般式(1)

## 【化1】

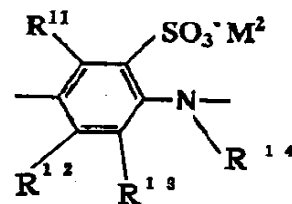


(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  及び  $R^5$  は、それぞれ独立にH、または炭素数1乃至20の直鎖状もしくは分岐状の飽和または不飽和の炭化水素基、炭素数1乃至20の直鎖状もしくは分岐状の飽和または不飽和のアルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、クロロメチル等のトリハロメチル基、フェニル基及び置換フェニル基または  $\text{SO}_3^- \text{M}^1$  基等の一価基を表し、 $\text{M}^1$  は、 $\text{H}^+$ 、アルカリ金属イオン、または  $\text{N}(\text{R}^7)$

( $\text{R}^8$ ) ( $\text{R}^9$ ) ( $\text{R}^{10}$ )<sup>+</sup> (第4級アンモニウムイオン)、 $\text{P}(\text{R}^7)$  ( $\text{R}^8$ ) ( $\text{R}^9$ ) ( $\text{R}^{10}$ )<sup>+</sup>、 $\text{As}(\text{R}^7)$  ( $\text{R}^8$ ) ( $\text{R}^9$ ) ( $\text{R}^{10}$ )<sup>+</sup> で表わされるVb族元素の第4級カチオンを表す。 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ はそれぞれ独立にH、炭素数1乃至30の直鎖状もしくは分岐状の置換もしくは非置換のアルキル基、または置換もしくは非置換のアリール基を表わし、アルコキシ基、ヒドロキシ基、オキシアルキレン基、チオアルキレン基、アゾ基、アゾベンゼン基、p-ジフェニレンオキシ基のごとき炭素、水素以外の元素を含む基を含むアルキル基またはアリール基であってもよい。 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  及び  $\text{R}^5$  の置換基のうち、隣合う置換基が炭化水素基であるときは該炭化水素鎖は、互いに任意の位置で結合して、かかる基により置換を受けている炭素原子と共に、少なくとも1つ以上の飽和または不飽和の3乃至7員環の環状構造を形成する二価鎖を少なくとも1つ以上形成してもよい。 $\text{L}$ は、 $\text{X}$ を構成員とする縮

合系5員環と、同5員環から離れた縮合6員環に挟まれた縮合6員環の数を表し、0乃至3の整数値である。また、 $\text{X}$ はヘテロ原子を表しS、O、Se、TeまたはN  $\text{R}^6$  である。 $\text{R}^6$  はH、炭素数1乃至20の直鎖状もしくは分岐状の炭化水素基、または炭素数6乃至20の置換もしくは非置換の芳香族炭化水素基を表す。上記の  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  および  $\text{R}^5$  のアルキル基、アルコキシ基またはアルキルエステル基の鎖中には、カルボニル結合、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、アミド結合、スルホンアミド結合、スルフィド結合、スルフィニル結合、スルホニル結合、イミノ結合、チオエーテル結合を任意に含有してもよい。) 、または一般式(2)

## 【化2】



(式中、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$  及び  $\text{R}^{13}$  は、それぞれ独立にH、または炭素数1乃至20の直鎖状もしくは分岐状の飽和または不飽和の炭化水素基、炭素数1乃至20の直鎖状もしくは分岐状の飽和または不飽和のアルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、クロロメチル等のトリハロメチル基、フェニル基及び置換フェニル基または  $\text{SO}_3^- \text{M}^2$  基等の一価基を表し、 $\text{R}^{14}$  は、それぞれ独立にH、または炭素数1乃至20の直鎖状もしくは分岐状の飽和または不飽和の炭化水素基、フェニル基及び置換フェニル基からなる群の一価基を表す。 $\text{M}^2$  は、 $\text{H}^+$ 、アルカリ金属イオン、または  $\text{N}(\text{R}^7)$  ( $\text{R}^8$ ) ( $\text{R}^9$ ) ( $\text{R}^{10}$ )<sup>+</sup> (第4級アンモニウムイオン)、 $\text{P}(\text{R}^7)$  ( $\text{R}^8$ ) ( $\text{R}^9$ ) ( $\text{R}^{10}$ )<sup>+</sup>、 $\text{As}(\text{R}^7)$  ( $\text{R}^8$ ) ( $\text{R}^9$ ) ( $\text{R}^{10}$ )<sup>+</sup> で表わされるVb族元素の第4級カチオンを表す。 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ はそれぞれ独立にH、炭素数1乃至30の直鎖状もしくは分岐状の置換もしくは非置換のアルキル基、または置換もしくは非置換のアリール基を表わし、アルコキシ基、ヒドロキシ基、オキシアルキレン基、チオアルキレン基、アゾ基、アゾベンゼン基、p-ジフェニレンオキシ基のごとき炭素、水素以外の元素を含む基を含むアルキル基またはアリール基であってもよい。また、上記の  $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$  のアルキル基、アルコキシ基またはアルキルエステル基の鎖中には、カルボニル結合、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、アミド結合、スルホンアミド結合、スルフィド結合、スルフィニル結合、スルホニル結合、イミノ結合、チオエーテル結合を任意に含有してもよい。) の繰り返し構造単位

を含むことを特徴とする請求項1～4記載の帯電防止処理剤。

【請求項6】 請求項1～5記載の帯電防止処理剤成分の他に、第3成分として界面活性剤を含むことを特徴とする請求項1～5記載の帯電防止処理剤。

【請求項7】 請求項1～6記載の帯電防止処理剤が水溶液系であることを特徴とする請求項1～6記載の帯電防止処理剤。

【請求項8】 請求項1～7記載の帯電防止処理剤を基板上に形成してなることを特徴とする導電性高分子被覆物品。

【請求項9】 請求項8記載の基板が高分子基体であることを特徴とする導電性高分子被覆物品。

【請求項10】 請求項8記載の基板が荷電粒子線照射により位相シフトパターンが形成された位相シフトマスクであることを特徴とする導電性高分子被覆物品。

【請求項11】 請求項8記載の基板が荷電粒子線照射により位相シフトパターンが形成された位相シフトレチクルであることを特徴とする導電性高分子被覆物品。

【請求項12】 請求項8記載の基体が荷電粒子線照射に感受性のあるレジスト材料を含むことを特徴とする導電性高分子被覆物品。

【請求項13】 基板上に請求項1～7記載の帯電防止処理剤を形成する工程及び該基板に荷電粒子線を照射する工程を有することを特徴とする荷電粒子線照射方法。

【請求項14】 基板が被観察または被測定試料であり、上記荷電粒子線照射による反射電子または上記被観察または被測定試料から放出された放射線を検出する工程を有し、請求項13記載の荷電粒子線照射方法を用いることを特徴とする検出方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自己ドーパ型導電性高分子成分を含み常温で長期間保存しても極めて安定である帯電防止処理剤およびその利用方法、被覆物品に関する。

【0002】

【従来の技術】 $\pi$ 電子共役系の発達した重合体は、導電性のみならず金属/半導体転移における状態変化などの特異な物性のために工業的に注目され、多くの研究がなされてきた。特にポリアセチレンやポリチオフェン、ポリピロール、ポリパラフェニレン等の多くの導電性高分子は、剛直な主鎖骨格のため不溶不融である(Skotheim 著、"Handbook of Conducting Polymers" 誌、Mercer Dekker 社発行、1986年)が、その側鎖にアルキル基等の置換基を導入した重合体は可溶性となり、その易加工性のため工業的に注目されてきている。

【0003】具体的な例としては、ポリチオフェン環の側鎖に長鎖アルキル基を導入して有機溶媒に可溶とした重合体(K.Jen ら、Journal of Chemical Society, Che-

mical Communication 誌、1346頁、1986年)や、スルホアルキル基を導入した水溶性の重合体(A.O.Patil ら、Journal of American Chemical Society誌、109 巻、1858頁、1987年)などが知られている。後者の例は水溶性の自己ドーパ型ポリマーとして知られ、一般にはブレンステッド酸基が $\pi$ 電子共役系ポリマーの主鎖に直接、またはスペーサーを介して間接的に共有結合されており、外来ドーパントの寄与なしに導電状態を示す点でも注目されてきた。このような例の報告としては他にも、E.E. Havinga らのポリチオフェン誘導体(Polymer Bulletin 誌、18巻、277 頁、1987年)、Aldissi のポリチオフェン誘導体やポリピロール誘導体(米国特許4,880,508 号公報)、ポリアニリン芳香環に置換基としてカルボキシル基を共有結合させた重合体(特表平1-500835号公報)、ピロールのN位にスルホプロピル基が置換した重合体(Journal of Chemical Society, Chemical Communication 誌、621 頁、1987年)、N位にスルホプロピル基が置換したポリアニリン重合体(Journal of Chemical Society, Chemical Communication 誌、180 頁、1990年、および Synthetic Metal誌、31巻、369 頁、1989年)、芳香環に直接スルホン酸基が置換したポリアニリン誘導体(Journal of American Chemical Society誌、112 巻、2800頁、1990年)、スルホン酸基を置換したイソチアナナフテン重合体(特開平6-49183 号公報および特開平7-48436 号公報)などが製造法とともに開示されている。これらは水溶性であること、外来ドーパントの寄与なしに良好な導電状態を示すこと、容易に薄膜化できることなどから工業的に多くの利点がある。

【0004】しかしながら、自己ドーパ型導電性高分子のなかでも芳香環に直接スルホン酸の置換した自己ドーパ型導電性高分子は、常温下溶液中で保存すると溶液のpHの低下や溶液から作製した塗膜の抵抗値上昇(導電性の低下)等の物性変化があることが知られていた。そして、このような物性変化は、例えば特開平4-32848号公報に記載のように荷電粒子線を照射する工程における帯電現象を防止する用途で使われる場合には極めて影響が大きく、改良が求められる。通常、こうした帯電現象を防止するには表面抵抗値が $5 \times 10^7 \Omega/\square$ 以下であることが求められている(電子材料誌1990年12月号、48頁～54頁)。

【0005】前記、物性変化を改善する方法としては、特開平8-259673号公報において、溶液中の酸素を除去する方法が開示されている。しかしながら、この脱酸素処理等は製造工程および容器中での保存の点で特別の工夫が必要であり、帯電防止処理剤自体の安定化が要求される。また、産業上、半導体製造における荷電粒子線を照射する工程において、最近感光性材料として化学増幅系レジスト材料が使用されるようになり、pH変動の少ない帯電防止処理剤が要求されている。一方、帯電防止剤の使用ではないが、特表平6-511283号

公報には、ポリピロール類等の導電性高分子を製造する際に、前駆体モノマーの重合性を制御するためにpH緩衝液を添加する製造方法が開示されているが、導電性高分子の安定性付与のためにpH緩衝液を利用した例はこれまで知られていなかった。

#### 【0006】

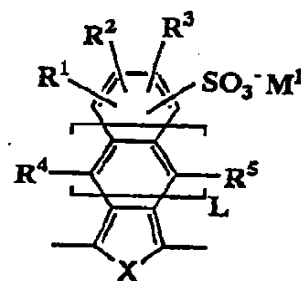
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、自己ドーパ型導電性高分子を含む常温放置において安定性に優れた帯電防止処理剤およびその利用方法、該被覆物品を提供することにある。具体的には、特定の縮合ヘテロ多環式化合物骨格またはイミノフェニレン骨格を有する自己ドーパ型導電性高分子を含み、常温放置において長期間安定性に優れた帯電防止処理剤、およびその利用方法、それらを用いて製造した被覆物品を提供することにある。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意研究の結果、pH緩衝作用を有する混合物（化合物も含む）を併用することによって、芳香族スルホン酸基を有する自己ドーパ型導電性高分子含有帯電防止処理剤が、自己ドーパ状態等の特性に変動（脱ドーパまたは酸化）を起こすことなく、該高分子の塗膜の導電性低下を特異的に抑制できることを見だし、本発明に至った。本発明における前記芳香族スルホン酸基を有する自己ドーパ型導電性高分子とは、芳香族環にスルホン酸基が直接置換されてなる $\pi$ 電子共役系高分子であって、そのスルホン酸基と $\pi$ 電子共役主鎖との間にzwitterion構造を形成してなる自己ドーパ型導電性高分子であれば良く、化学構造の一次構造には特に制限されない。具体的な繰返し構造単位の例としては、特定構造の縮合ヘテロ多環式化合物のスルホン酸置換体及びアニリンスルホン酸置換誘導体の各二価基または前記構造体の各種塩類の化学構造である。即ち、高分子形態としては、前記繰返し構造からなる重合体（ホモポリマー）または該構造体を含む共重合体（コポリマー）である。該共重合体における前記繰返し構造以外の二価基としては、高分子主鎖構造において $\pi$ 電子共役構造を形成できるものなら何でも良く、例えば、フェニレン、ピロリレン、チエニレン、ビニレン、アセチレン、イミノフェニレン、イソチアナフテニレン、フリレン、カルバゾリレン等の二価基が挙げられ、好ましくはイソチアナフテニレン及びイミノフェニレン基が選ばれる。

【0008】以下、本発明を詳細に説明する。本発明で使用する前記特定構造の縮合ヘテロ多環式化合物のスルホン酸置換体の二価基としては、下記一般式（1）

#### 【化3】

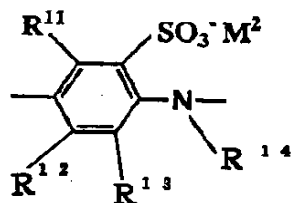


（式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  及び  $R^5$  は、それぞれ独立にH、または炭素数1乃至20の直鎖状もしくは分岐状の飽和または不飽和の炭化水素基、炭素数1乃至20の直鎖状もしくは分岐状の飽和または不飽和のアルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、クロロメチル等のトリハロメチル基、フェニル基及び置換フェニル基または $SO_3^- M^1$  基等の一価基を表し、 $M^1$  は、 $H^+$ 、アルカリ金属イオン、または $N(R^7)$

$(R^8)$   $(R^9)$   $(R^{10})^+$ （第4級アンモニウムイオン）、 $P(R^7)$   $(R^8)$   $(R^9)$   $(R^{10})^+$ 、 $As(R^7)$   $(R^8)$   $(R^9)$   $(R^{10})^+$  で表わされるVb族元素の第4級カチオンを表す。 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ はそれぞれ独立にH、炭素数1乃至30の直鎖状もしくは分岐状の置換もしくは非置換のアルキル基、または置換もしくは非置換のアリール基を表わし、アルコキシ基、ヒドロキシ基、オキシアルキレン基、チオアルキレン基、アゾ基、アゾベンゼン基、p-ジフェニレンオキシ基のごとき炭素、水素以外の元素を含む基を含むアルキル基またはアリール基であってもよい。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  及び  $R^5$  の置換基のうち、隣合う置換基が炭化水素基であるときは該炭化水素鎖は、互いに任意の位置で結合して、かかる基により置換を受けている炭素原子と共に、少なくとも1つ以上の飽和または不飽和の3乃至7員環の環状構造を形成する二価鎖を少なくとも1つ以上形成してもよい。Lは、Xを構成員とする縮合系5員環と、同5員環から離れた縮合6員環に挟まれた縮合6員環の数を表し、0乃至3の整数値である。また、Xはヘテロ原子を表しS、O、Se、TeまたはN  $R^6$  である。 $R^6$  はH、炭素数1乃至20の直鎖状もしくは分岐状の炭化水素基、または炭素数6乃至20の置換もしくは非置換の芳香族炭化水素基を表す。上記の $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  および  $R^5$  のアルキル基、アルコキシ基またはアルキルエステル基の鎖中には、カルボニル結合、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、アミド結合、スルホンアミド結合、スルフィド結合、スルフィニル結合、スルホニル結合、イミノ結合、チオエーテル結合を任意に含有してもよい。）

【0009】または、下記一般式（2）で表されるアニリンスルホン酸置換誘導体の二価基、

## 【化4】



(式中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ は、それぞれ独立にH、または炭素数1乃至20の直鎖状もしくは分岐状の飽和または不飽和の炭化水素基、炭素数1乃至20の直鎖状もしくは分岐状の飽和または不飽和のアルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、クロロメチル等のトリハロメチル基、フェニル基及び置換フェニル基または $SO_3^-M^2$ 基等の一価基を表し、 $R^{14}$ は、それぞれ独立にH、または炭素数1乃至20の直鎖状もしくは分岐状の飽和または不飽和の炭化水素基、フェニル基及び置換フェニル基からなる群の一価基を表す。 $M^2$ は、 $H^+$ 、アルカリ金属イオン、または $N(R^7)(R^8)(R^9)(R^{10})^+$ (第4級アンモニウムイオン)、 $P(R^7)(R^8)(R^9)(R^{10})^+$ 、 $As(R^7)(R^8)(R^9)(R^{10})^+$ で表わされるVb族元素の第4級カチオンを表す。 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ はそれぞれ独立にH、炭素数1乃至30の直鎖状もしくは分岐状の置換もしくは非置換のアルキル基、または置換もしくは非置換のアリール基を表わし、アルコキシ基、ヒドロキシル基、オキシアルキレン基、チオアルキレン基、アゾ基、アゾベンゼン基、p-ジフェニレンオキシ基のごとき炭素、水素以外の元素を含む基を含むアルキル基またはアリール基であってもよい。また、上記の $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ のアルキル基、アルコキシ基またはアルキルエステル基の鎖中には、カルボニル結合、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、アミド結合、スルホンアミド結合、スルフィド結合、スルフィニル結合、スルホニル結合、イミノ結合、チオエーテル結合を任意に含有してもよい。)である。

【0010】ここで、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ として特に有用な例としては、H(水素)、アルキル基、アルコキシ基、アルキルエステル基、フェニルおよび置換フェニル基、スルホン酸基が挙げられる。これらの置換基を更に詳しく例示すれば、アルキル基としてはメチル、エチル、プロピル、アリル、イソプロピル、ブチル、1-ブテニル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、エトキシエチル、メトキシエチル、メトキシエトキシエチル、アセトニル、フェナシル等、アルコキシ基としてはメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、オクチルオ

キシ、ドデシルオキシ、メトキシエトキシ、メトキシエトキシエトキシ等、アルキルエステル基としては、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ブトキシカルボニル等のアルコキシカルボニル基、アセトキシ、ブチロイルオキシ等のアシルオキシ基、置換フェニル基としてはフロロフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、メチルフェニル基、メトキシフェニル基等が挙げられる。上記の $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ のアルキル基、アルコキシ基の鎖中には、カルボニル結合、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、アミド結合、スルホンアミド結合、スルフィド結合、スルフィニル結合、スルホニル結合、イミノ結合、チオエーテル結合を任意に含有してもよい。

【0011】一般式(1)中の $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ において、前記置換基の中で、H、炭素数1乃至20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基またはアルコキシ基が望ましく、また、Hまたは炭素数1乃至20の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基が特に望ましい。また、隣合う $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ から選ばれる置換基は、互いに任意の置換位置で結合して、該置換基により置換されている原子を含む飽和または不飽和の環状構造(例えば炭化水素)または複素環を形成する二価基を形成してもよく、かかる二価基の例としてはブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ブタジエニレン、置換ブタジエニレン、メチレンジオキシ、エチレンジオキシなどが挙げられる。

【0012】一般式(1)中の $R^6$ 及び一般式(2)中の $R^{14}$ は、それぞれ独立にH、炭素数1乃至20の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和炭化水素基、フェニル基及び置換フェニル基からなる群の一価基から選ばれ、該置換基の好ましい置換基の具体例は、前記 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ と同じである。

【0013】一般式(1)および一般式(2)において、 $M^1$ および $M^2$ は、 $H^+$ 、 $N(R^7)(R^8)(R^9)(R^{10})^+$ で表わされる第4級アンモニウムのカチオン、 $P(R^7)(R^8)(R^9)(R^{10})^+$ 、 $As(R^7)(R^8)(R^9)(R^{10})^+$ で表わされるVb族元素の第4級カチオン、あるいは $Na^+$ 、 $Li^+$ 、 $K^+$ 等のアルカリ金属イオンを表わし、 $M^1$ および $M^2$ は前記カチオンを一種以上含む混合物であっても良い。 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ はそれぞれ独立にH、炭素数1乃至30の直鎖状もしくは分岐状の置換もしくは非置換のアルキル基、または置換もしくは非置換のアリール基を表わし、アルコキシ基、ヒドロキシル基、オキシアルキレン基、チオアルキレン基、アゾ基、アゾベンゼン基、p-ジフェニレンオキシ基のごとき炭素、水素以外の元素を含む基を含むアルキル基またはアリール基であってもよい。

【0014】かかる $N(R^7)(R^8)(R^9)(R^{10})^+$ で表わされる第4級アンモニウムのカチオン

としては、例えば $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NH}(\text{CH}_3)_3^+$ 、 $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^+$ 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{OH})(\text{CH}_2-\text{Z})^+$ 等の非置換またはアルキル置換もしくはアリアル置換型カチオン(但し、Zは化学式量が600以下の任意の置換基を表し、例えば、フェノキシ基、p-ジフェニレンオキシ基、p-アルコキシジフェニレンオキシ基、p-アルコキシフェニルアゾフェノキシ基等の置換基である。)、複素環アミンの第4級カチオン(ピリジニウムイオン、ピペリジニウムイオン)が用いられる。また、 $\text{P}(\text{R}^7)(\text{R}^8)(\text{R}^9)(\text{R}^{10})^+$ 、 $\text{As}(\text{R}^7)(\text{R}^8)(\text{R}^9)(\text{R}^{10})^+$ で表わされるVb族元素の第4級カチオンとしては、例えば $\text{PH}_4^+$ 、 $\text{PH}(\text{CH}_3)_3^+$ 、 $\text{PH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^+$ 、 $\text{AsH}_4^+$ 、 $\text{AsH}(\text{CH}_3)_3^+$ 、 $\text{AsH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^+$ 等の非置換またはアルキル置換もしくはアリアル置換型カチオンが用いられる。特定カチオンに変換するために、通常のイオン交換樹脂を用いてもよい。

【0015】 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ のアルキル基の鎖中には、カルボニル結合、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、スルフィド結合、スルフィニル結合、スルホニル結合、イミノ結合等を任意に含んでもよい。一般式(1)において、望ましい $\text{M}^+$ の例としては、 $\text{H}^+$ や $\text{N}(\text{R}^7)(\text{R}^8)(\text{R}^9)(\text{R}^{10})^+$ で表わされる第4級アンモニウムイオン、及び $\text{Na}^+$ 、 $\text{Li}^+$ または $\text{K}^+$ 等のアルカリ金属イオンであり、特に $\text{N}(\text{R}^7)(\text{R}^8)(\text{R}^9)(\text{R}^{10})^+$ が望ましい。

【0016】本発明で使用する一般式(1)で表される縮合ヘテロ多環式化合物の二価基は、例えば、5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、4-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、4-メチル-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-メチル-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-メチル-4-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-メチル-4-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-エチル-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-プロピル-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-ブチル-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-ヘキシル-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-デシル-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-メトキシ-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-エトキシ-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-クロロ-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-ブロモ-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-トリフルオロメチル-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-スルホイソベンゾフラン-1, 3-ジイル、5-スルホイソインドール-1, 3-ジイル、6-スルホナフト[2, 3-c]チオフェン-1, 3-ジイル等の酸型化合物もしくはそれらのリチウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩、メ

チルアンモニウム塩、エチルアンモニウム塩、ジメチルアンモニウム塩、ジエチルアンモニウム塩、トリメチルアンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩等を挙げることができる。

【0017】一般式(2)で表される化学構造の好ましい具体例としては、2-スルホ-1, 4-イミノフェニレン、3-メチル-2-スルホ-1, 4-イミノフェニレン、5-メチル-2-スルホ-1, 4-イミノフェニレン、6-メチル-2-スルホ-1, 4-イミノフェニレン、5-エチル-2-スルホ-1, 4-イミノフェニレン、5-ヘキシル-2-スルホ-1, 4-イミノフェニレン、3-メトキシ-2-スルホ-1, 4-イミノフェニレン、5-メトキシ-2-スルホ-1, 4-イミノフェニレン、6-メトキシ-2-スルホ-1, 4-イミノフェニレン、5-エトキシ-2-スルホ-1, 4-イミノフェニレン、2-スルホ-N-メチル-1, 4-イミノフェニレン、2-スルホ-N-エチル-1, 4-イミノフェニレン等の酸型化合物、もしくはそのリチウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩、メチルアンモニウム塩、エチルアンモニウム塩、ジメチルアンモニウム塩、ジエチルアンモニウム塩、トリメチルアンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩等を挙げることができる。

【0018】前記、一般式(1)または一般式(2)で表される自己ドーブ型導電性高分子の繰返し化学構造は、通常、それぞれ重合体の全繰返し単位中、100モル%~50モル%、好ましくは100モル%~80モル%を含む範囲であり、また共重合成分として2種~5種の繰返し単位の異なったものからなる共重合体組成であってもよい。前記共重合体は、繰返し単位が連続して含むブロック共重合体に限定されず、ランダムコポリマーのような不規則な共重合体であってもよい。

【0019】本発明に用いられる自己ドーブ型導電性高分子の分子量は、構成する繰返し単位の化学構造によって異なるため一概に規定することはできないが、本発明の目的に適うものであればよく特に限定されない。通常、主鎖を構成する繰返し単位数(重合度)によって表せば、通常、5~2000の範囲、好ましくは10~1000の範囲である。

【0020】本発明に用いられるスルホン酸基を有する自己ドーブ型導電性高分子の特に好ましい具体例として、

- i) 一般式(1)中、 $\text{L}=0$ で表される化学構造の一例として、5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイルの重合体の酸構造、及びそのリチウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩、
- ii) 前項i)記載の化学構造を80モル%以上含有したランダムコポリマー、即ちポリ(5-スルホイソチアナ

フテン-1, 3-ジイル-*c o*-イソチアナフテン-1, 3-ジイル)の酸構造、及びそのリチウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩、

iii) 一般式(2)で表される化学構造の一例として、2-スルホ-1, 4-イミノフェニレンを50モル%以上含有するランダムコポリマー、即ちポリ(2-スルホ-1, 4-イミノフェニレン-*c o*-1, 4-イミノフェニレン)の酸構造、及びそのリチウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩を挙げることができる。

【0021】本発明の帯電防止処理剤中に混入される弱酸とは、塩基との混合物を形成した時にpH緩衝作用を発現するものであれば良く、特に限定されるものではない。また、塩基も同じく限定されない。弱酸の例として、例えばカルボン酸誘導体、燐酸誘導体、ホウ酸誘導体等が挙げられ、中でもカルボン酸誘導体が望ましい。前記弱酸を具体的に例示すれば、炭酸、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、シクロヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸、テトラデカン酸、ペンタデカン酸、ヘキサデカン酸、ヘプタデカン酸、オクタデカン酸、ノナデカン酸、メタクリル酸、アクリル酸、クロトン酸、オレイン酸等の直鎖状および分岐状の脂肪族飽和もしくは不飽和のモノカルボン酸、またはシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ヒメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の脂肪族飽和ジカルボン酸、もしくはマレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸等の脂肪族不飽和ジカルボン酸、さらには安息香酸、フェニル酢酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンカルボン酸等の芳香族カルボン酸並びにこれらの置換誘導体が挙げられる。また、同様に燐酸、亜燐酸、ポリ燐酸、ホウ酸等が挙げられる。本発明において好ましくは、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、シクロヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸等の直鎖状および分岐状のモノカルボン酸である。

【0022】一方、前記塩基として、アンモニア以外にも飽和または不飽和の脂肪族アミノ化合物、芳香族アミノ化合物および含窒素複素環化合物が好ましい。かかる脂肪族アミノ化合物を具体的に例示すれば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、アニリン、メチルアニリン、ベンジルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モルホリン、ピリジン、ピペリジン、シクロヘキシルアミン、1, 4-ブタンジアミン等を挙げることができる。

【0023】芳香族アミノ化合物を具体的に例示すれ

ば、アニリン、4-メチルアニリン、4-メトキシアニリン、4-クロロアニリン、4-ニトロアニリン、4-シアノアニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、ベンジルアミン、ナフチルアミン、ナフタレンジアミン等を挙げることができる。含窒素複素環化合物の具体例として、ピロール、テトラヒドロピロール、チアゾール、オキサゾール、トリアゾール、ピリジン、ピペラジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、インドール、イソインドール、インドリジン、プリン、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フェナジン等を挙げることができる。

【0024】本発明の帯電防止処理剤に用いられる溶媒は、一般式(1)または一般式(2)に示される構造単位を含む重合体及び、弱酸、塩基を溶解する溶媒であれば特に限定されるものではない。例えば具体的には、水または水と混合可能な溶媒系が好ましい。前記溶媒の具体例としては、1, 4-ジオキサンやテトラヒドロフラン等のエーテル類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート類、アセトニトリルやベンゾニトリル等のニトリル類、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノールなどのアルコール類、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドンなどの非プロトン性極性溶媒等を用いることができる。

【0025】本発明の帯電防止処理剤として用いられる前記一般式(1)または一般式(2)で表される化合物及び弱酸、塩基の各濃度は、それぞれ成分濃度として0.001g/L~500g/Lが好ましく、より好ましくは0.01g/L~50g/Lである。

【0026】本発明の帯電防止処理剤は、前記自己ドーブ型導電性高分子化合物、弱酸および塩基の他、少なくとも一種の界面活性剤を含んでもよい。界面活性剤としては、例えば、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、両性界面活性剤等が挙げられる。かかる界面活性剤を用いる場合には、該自己ドーブ型導電性高分子化合物に対して重量比で0.001~95倍量、望ましくは0.005~20倍量、更に望ましくは0.01~5倍量用いる。界面活性剤の量が0.001倍量未満であると、界面活性剤添加の効果がなくなる場合がある。95倍量より多いと良好な電子伝導性が確保できない場合がある。

【0027】本発明の帯電防止処理剤は、弱酸と塩基との混合比や帯電防止処理剤中に含まれる添加量を変化させることにより、酸性からアルカリ性の範囲で任意のpH値に設定することが可能である。また、弱酸と塩基をそれぞれ独立に一種以上を混在させることも可能である。前記帯電防止処理剤は、塗布等により物品表面に導

電性被膜として被覆する為に使用することもできる。塗布等の方法としては、具体的には、前記帯電防止処理剤の水溶液を物品に塗布する、あるいはその物品を該水溶液にディッピング（浸漬する）、あるいは物品に吹きつける等、物品や仕様目的に応じて様々な方法が挙げられる。さらには、物品上に塗布する際、塗布性能を改善するために、少なくとも一種の前記記載の界面活性剤を一種以上含む水溶液を用いることができる。

【0028】前記帯電防止処理剤により帯電を防止される物品としては、帯電防止が要求される物品であれば特に制限されないが、具体的基体物品としては、繊維、不織布、ダンボール紙や上質紙および再生紙等の紙類、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリメタクリレート、ポリアクリレート、ポリビニルアルコール、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアリレート、ポリアセタール類、ポリスルホン類、ポリエーテルスルホン類、ポリエーテルエーテルケトン類、ポリカーボネート類、ポリエーテル類、ポリイミド類、ポリアミドイミド類、ポリウレタン系プラスチック、ジエン系プラスチック、天然ゴム系プラスチック、セルロース系プラスチック、ポリ四フッ化エチレン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、フッ素樹脂等のフィルムや成形加工品および前記プラスチック類の表面改質処理により親水化したフィルムや成形加工品、アクリル酸・ビニルアルコール共重合体、アクリル酸・アクリルアミド共重合体等の吸水性高分子およびそのフィルムや成形加工品、シリコン樹脂、液晶および液晶ポリマー、半導体製造に用いられるフォトマスク、ペリクル、位相シフター材料、表面にレジスト層を有するシリコン、シリコン酸化膜、酸化マグネシウム等の金属酸化物、 $\text{LiNbO}_3$ 等の酸化物単結晶、 $\text{AsGa}$ や $\text{InP}$ 等の化合物半導体、石英ガラスおよび軟質ガラス、CRT基板等が挙げられる。これらの物品に使用される帯電防止処理剤は、必要に応じて水洗等の方法により除去することも可能である。

#### 【0029】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例を用いて詳細に説明するが、以下の実施例は本発明の範囲を制限するものではない。水溶液の水素イオン濃度（pH）は、ガラス電極式水素イオン濃度計（（株）堀場製作所製、pH METER F-13型）にて測定した。また塗布膜の表面抵抗値は、スピナー（協栄セミコンダクター（株）製 1H-III型）を用いて、水溶液をガラス基板に1500rpmで回転塗布し作製した塗布膜の表面抵抗を表面抵抗測定器メガレスタ（シシド電気（株）製、MODEL HT-301型）にて測定した。また、バーコート塗布は、基板上に塗布液を垂らし、バーコーター（ネジの様な溝のついた棒）を基板表面に沿って滑らしたり、転がしたりする事によって溝に

溜まった塗布液を均一に基板に塗布する方法であり、バーコーターとしてS. ETO & CO. 製の装置を用いた。

【0030】（実施例1）一般式（1）における $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  および $M^1$  がそれぞれH、 $X=S$ 、 $L=O$ で表される繰り返し構造単位の化学構造を含む自己ドーパ型導電性高分子化合物であり、弱酸が酢酸、塩基がアンモニアである帯電防止処理剤の製造方法。特開平7-48436号公報で開示されている方法を参考にして合成したポリ（5-スルホイソチアナフテン-1，3-ジイル）の酸型ポリマー、0.6（w/w）%水溶液100mlに酢酸5.6mlを含む1N-アンモニア水15mlを添加して攪拌混合することにより、目的の帯電防止処理剤を得た。本帯電防止処理剤の調合直後の水素イオン濃度（pH値）は、3.6であった。また、前記、帯電防止処理剤3mlをガラス基板にスピン塗布した後、乾燥することによってガラス表面に帯電防止処理剤の薄膜を作成しその表面抵抗値を測定したところ、 $5.4 \times 10^5 \Omega/\square$ であった。上記帯電防止処理剤を常温下に放置し、経時的にサンプリングしてそのpH値、および上記と同様にガラス塗膜を作成し表面抵抗値（Rs）を調べたところ、一ヶ月後ではpH=3.5、 $R_s=2.9 \times 10^6 \Omega/\square$ 、2ヶ月後ではpH=3.2、 $R_s=2.7 \times 10^7 \Omega/\square$ 、3ヶ月後ではpH=3.1、 $R_s=4.7 \times 10^7 \Omega/\square$ であった。

【0031】（実施例2）実施例1と同様にして合成したポリ（5-スルホイソチアナフテン-1，3-ジイル）の酸型ポリマー、0.6（w/w）%水溶液100mlに酢酸5.4mlを含む1N-アンモニア水14.4mlおよびドデシルベンゼンスルホン酸0.1gを添加して攪拌混合することにより、目的の帯電防止処理剤を得た。本帯電処理剤の調合直後の水素イオン濃度（pH値）は、3.6であった。また、前記、帯電防止処理剤3mlをガラス基板にスピン塗布して、乾燥することによってガラス表面に帯電防止処理剤の薄膜を作成しその表面抵抗値を測定したところ、 $5.0 \times 10^5 \Omega/\square$ であった。上記帯電防止処理剤を常温下に放置し、経時的にサンプリングしてそのpH値、および上記と同様にガラス塗膜を作成しその表面抵抗値を調べたところ、一ヶ月後ではpH=3.5、 $R_s=2.9 \times 10^6 \Omega/\square$ 、2ヶ月後ではpH=3.2、 $R_s=2.3 \times 10^7 \Omega/\square$ 、3ヶ月後ではpH=3.1、 $R_s=4.3 \times 10^7 \Omega/\square$ であった。

【0032】（実施例3）実施例1と同様にして合成したポリ（5-スルホイソチアナフテン-1，3-ジイル）の酸型ポリマー、0.8（w/w）%水溶液100mlに酢酸3.5mlを含む1N-アンモニア水15mlおよびドデシルベンゼンスルホン酸0.1gを添加して攪拌混合することにより目的とする帯電防止処理剤を



得た。本帯電処理剤の調合直後の水素イオン濃度(pH値)は、4.1であった。また、前記、帯電防止処理剤3mlをガラス基板にスピン塗布して、乾燥することによってガラス表面に帯電防止処理剤の薄膜を作成しその表面抵抗値を測定したところ、 $2.7 \times 10^5 \Omega/\square$ であった。上記帯電防止処理剤を常温下に放置し、経時的にサンプリングしてそのpH値、および上記と同様にガラス塗膜を作成しその表面抵抗値を調べたところ、一ヶ月後ではpH=4.0、 $R_s = 2.6 \times 10^6 \Omega/\square$ 、2ヶ月後ではpH=3.9、 $R_s = 3.3 \times 10^7 \Omega/\square$ 、3ヶ月後ではpH=3.8、 $R_s = 4.6 \times 10^7 \Omega/\square$ であった。

【0033】(実施例4) 実施例1と同様に合成したポリ(5-スルホイソチアナフテン-1,3-ジイル)の酸型ポリマー、0.8(w/w)%水溶液100mlに酪酸1.7mlを含む1N-アンモニア水7.5mlを添加して攪拌混合することにより目的とする帯電防止処理剤を得た。本帯電処理剤の調合直後の水素イオン濃度(pH値)は、4.3であった。また、前記、帯電防止処理剤3mlをガラス基板にスピン塗布して、乾燥することによってガラス表面に帯電防止処理剤の薄膜を作成しその表面抵抗値を測定したところ、 $2.1 \times 10^5 \Omega/\square$ であった。上記帯電防止処理剤を常温下に放置し、経時的にサンプリングしてそのpH値、および上記と同様にガラス塗膜を作成しその表面抵抗値を調べたところ、一ヶ月後ではpH=4.2、 $R_s = 2.0 \times 10^6 \Omega/\square$ 、2ヶ月後ではpH=4.1、 $R_s = 2.6 \times 10^7 \Omega/\square$ 、3ヶ月後ではpH=4.0、 $R_s = 4.0 \times 10^7 \Omega/\square$ であった。

【0034】(実施例5) 特開平7-48436号公報で開示されている方法を参考にして合成したポリ(5-スルホイソチアナフテン-1,3-ジイル-c-o-イソチアナフテン)(80モル%:20モル%)の酸型ポリマー、0.6(w/w)%水溶液100mlに酪酸6.8mlを含む1N-アンモニア水18mlを添加して攪拌混合することにより目的とする帯電防止処理剤を得た。本帯電処理剤の調合直後の水素イオン濃度(pH値)は、3.7であった。また、前記、帯電防止処理剤3mlをガラス基板にスピン塗布して、乾燥することによってガラス表面に帯電防止処理剤の薄膜を作成しその表面抵抗値を測定したところ、 $5.5 \times 10^5 \Omega/\square$ であった。上記帯電防止処理剤を常温下に放置し、経時的にサンプリングしてそのpH値、および上記と同様にガラス塗膜を作成しその表面抵抗値を調べたところ、一ヶ月後ではpH=3.6、 $R_s = 2.3 \times 10^6 \Omega/\square$ 、2ヶ月後ではpH=3.5、 $R_s = 2.9 \times 10^7 \Omega/\square$ 、3ヶ月後ではpH=3.5、 $R_s = 3.9 \times 10^7 \Omega/\square$ であった。

【0035】(実施例6) 一般式(1)における $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  および $M^1$  がそれぞれH、X=

S、L=1で表される繰り返し構造単位の化学構造を含む自己ドーブ型導電性高分子化合物であり、弱酸が酢酸、塩基がアンモニアである帯電防止処理剤の製造方法。標記化学構造の重合体として、ポリ(ナフト[2,3-c]チオフェン-6-スルホン酸)を選び、特開平8-188777号公報記載の方法を参考に合成して、0.6(w/w)%水溶液を準備した。これを本実施例においては、前記実施例1記載のポリ(5-スルホイソチアナフテン-1,3-ジイル)の酸型ポリマーの替わりに変更した以外は、実施例1記載の処理と同じ処理を行い目的の帯電防止処理剤を得た。そして、以下の特性を確認した。本帯電防止処理剤の調合直後の水素イオン濃度(pH値)は、3.6であり、ガラス表面に作成した薄膜の表面抵抗値は、 $5.9 \times 10^5 \Omega/\square$ であった。実施例1と同じように上記帯電防止処理剤を常温下に放置し、経時的にサンプリングしてそのpH値と表面抵抗値( $R_s$ )を調べたところ、一ヶ月後ではpH=3.5、 $R_s = 2.2 \times 10^6 \Omega/\square$ 、2ヶ月後ではpH=3.2、 $R_s = 2.5 \times 10^7 \Omega/\square$ 、3ヶ月後ではpH=3.1、 $R_s = 4.2 \times 10^7 \Omega/\square$ であった。

【0036】(実施例7) 一般式(1)における $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  および $M^1$  がそれぞれH、X= $NCH_3$ 、L=0で表される繰り返し構造単位の化学構造を含む自己ドーブ型導電性高分子化合物であり、弱酸が酢酸、塩基がアンモニアである帯電防止処理剤の製造方法。標記化学構造の重合体として、ポリ(N-メチル-5-スルホイソインドール-1,3-ジイル)を選び、特開平6-49183号公報記載の方法を参考に合成して、0.6(w/w)%水溶液を準備した。これを本実施例においては、前記実施例1記載のポリ(5-スルホイソチアナフテン-1,3-ジイル)の酸型ポリマーの替わりに変更した以外は、実施例1記載の処理と同じ処理を行い目的の帯電防止処理剤を得た。そして、以下の特性を確認した。本帯電防止処理剤の調合直後の水素イオン濃度(pH値)は、3.6であり、ガラス表面に作成した薄膜の表面抵抗値は、 $7.2 \times 10^5 \Omega/\square$ であった。実施例1と同じように上記帯電防止処理剤を常温下に放置し、経時的にサンプリングしてそのpH値と表面抵抗値( $R_s$ )を調べたところ、一ヶ月後ではpH=3.5、 $R_s = 4.0 \times 10^6 \Omega/\square$ 、2ヶ月後ではpH=3.2、 $R_s = 1.8 \times 10^7 \Omega/\square$ 、3ヶ月後ではpH=3.1、 $R_s = 2.8 \times 10^7 \Omega/\square$ であった。

【0037】(実施例8) 一般式(1)における $R^1$  =  $C_{10}O$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および $M^1$  がそれぞれH、X=S、L=0で表される繰り返し構造単位の化学構造を含む自己ドーブ型導電性高分子化合物であり、弱酸が酢酸、塩基がアンモニアである帯電防止処理剤の製造方法。標記化学構造の重合体として、ポリ(5-デシルオ

キシ-6-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル)を選び、特開平8-259673号公報記載の方法を参考に合成して、0.6 (w/w) %水溶液を準備した。これを本実施例においては、前記実施例1記載のポリ(5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル)の酸型ポリマーの替わりに変更した以外は、実施例1記載の処理と同じ処理を行い目的の帯電防止処理剤を得た。そして、以下の特性を確認した。本帯電防止処理剤の調合直後の水素イオン濃度(pH値)は、3.6であり、ガラス表面に作成した薄膜の表面抵抗値は、 $2.3 \times 10^6 \Omega/\square$ であった。実施例1と同じように上記帯電防止処理剤を常温下に放置し、経時的にサンプリングしてそのpH値と表面抵抗値( $R_s$ )を調べたところ、一ヶ月後ではpH=3.5、 $R_s=4.6 \times 10^6 \Omega/\square$ 、2ヶ月後ではpH=3.2、 $R_s=1.6 \times 10^7 \Omega/\square$ 、3ヶ月後ではpH=3.1、 $R_s=4.3 \times 10^7 \Omega/\square$ であった。

【0038】(実施例9) 前記、一般式(2)における $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ および $M^2$ がそれぞれHで表される繰返し構造単位の化学構造を含む自己ドーパ型導電性高分子化合物、弱酸が酢酸、塩基がアンモニアである帯電防止処理剤の製造方法。Macromolecules誌、29巻、3950-3955頁(1996年)記載の方法を参考にして合成したポリ(2-スルホ-1, 4-イミノフェニレン-co-1, 4-イミノフェニレン)(50モル%:50モル%)の酸型ポリマー、3.0 (w/w) %水溶液100mlに酢酸6.8mlを含む1N-アンモニア水18mlを添加して攪拌混合することにより、目的の帯電防止処理剤を得た。本帯電処理剤の調合直後の水素イオン濃度(pH値)は、3.7であった。また、上記帯電防止処理剤3mlをガラス基板にスピン塗布して、乾燥することによってガラス表面に帯電防止処理剤の薄膜を作成しその表面抵抗値を測定したところ、 $2.1 \times 10^6 \Omega/\square$ であった。上記帯電防止処理剤を常温下に放置し、経時的にサンプリングしてそのpH値、および上記と同様にガラス塗膜を作成しその表面抵抗値を調べたところ、一ヶ月後ではpH=3.6、 $R_s=8.9 \times 10^6 \Omega/\square$ 、2ヶ月後ではpH=3.5、 $R_s=2.1 \times 10^7 \Omega/\square$ 、3ヶ月後ではpH=3.4、 $R_s=4.3 \times 10^7 \Omega/\square$ であった。

【0039】(実施例10) 実施例2で製造した帯電防止処理剤3mlをノボラックおよびジアゾナフトキノンから成るポジ型電子線レジスト塗膜上に1500rpmで回転塗布し、膜厚0.02 $\mu$ mの帯電防止被膜を作製した。Journal of Vacuum Science Technology誌、B7巻、1519頁(1989年)に記載の方法で、電子線を照射し、現像後位置ずれを測定したところ、位置ずれ量は0.05 $\mu$ m以下であり、帯電による影響は全く観測されなかつ

た。導電性被膜を用いなかった場合、帯電による位置ずれ量は2 $\mu$ m以上であった。なお帯電防止被膜は現像と同時に剥離除去できた。

【0040】(実施例11) 実施例3で製造した帯電防止処理剤3mlをレジストとしてノボラック系レジスト、感光剤およびブロモメチル基を有する酸発生剤から成るネガ型の化学増幅系電子線レジスト(シプレイ社製商品名SAL601)を用いた他は、実施例10と全く同様にレジスト上に回転塗布し位置ずれを測定した。位置ずれ量は0.05 $\mu$ m以下であり、帯電防止効果は実施例10と同様であった。なお、帯電防止被膜を形成したレジストに電子線を照射した後のベーク処理は、帯電防止被膜を剥離除去する前に行われ、帯電防止被膜は水洗により完全に剥離除去することや、現像時に現像液により剥離除去することが可能であった。

【0041】(実施例12) 実施例3と同様の方法で製造した帯電防止処理剤0.5mlにベンコット1枚(旭化成製ガーゼ、サイズ150mm×150mm)を1分間浸した後、水洗乾燥して青色の繊維表面に帯電防止処理剤が担持され帯電防止処理された材料が得られた。この材料の表面抵抗値は $8.4 \times 10^7 \Omega/\square$ であった。

【0042】(実施例13) 実施例3と同様の方法で製造した帯電防止処理剤8mlを市販の紙製ダンボール箱(サイズ60cm×40cm×40cm)の表面にスプレー塗布して乾燥して得られた帯電が防止された材料の表面抵抗値は $2.4 \times 10^7 \Omega/\square$ であった。

【0043】(実施例14) 実施例2と同様の方法で製造した帯電防止処理剤1mlを、表面が親水化処理されたポリエチレンテレフタレートフィルム(サイズ:10cm×10cm×100 $\mu$ m)にバーコーター8番でバーコート塗布した。そして、乾燥して得られた帯電が防止された材料の表面抵抗値は $1.5 \times 10^5 \Omega/\square$ であった。

【0044】(実施例15) 実施例2と同様の方法で製造した帯電防止処理剤1mlを、表面が親水化処理されたポリ塩化ビニルフィルム(サイズ:10cm×10cm×100 $\mu$ m)にバーコーター8番でバーコート塗布した。そして、乾燥して得られた帯電が防止された材料の表面抵抗値は $1.6 \times 10^5 \Omega/\square$ であった。

【0045】(実施例16) 実施例2と同様の方法で製造した帯電防止処理剤1mlを、表面が親水化処理されたポリアクリレート板(サイズ:10cm×10cm×5mm)にバーコーター8番でバーコート塗布した。そして、乾燥して得られた帯電が防止された材料の表面抵抗値は $1.4 \times 10^5 \Omega/\square$ であった。

【0046】(比較例) pH緩衝剤を使用しない比較例を以下に示す。実施例1と同様に合成したポリ(5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル)の酸型ポリマー、0.6 (w/w) %水溶液に1N-アンモニア水3.2mlを添加してpH値を5.0に調製した。本

帯電防止処理剤を常温下に放置し、経時的にサンプリングして、pH値および、実施例1と同様にガラス塗膜を作成し表面抵抗値を調べたところ、初期値で $R_s = 4.5 \times 10^5 \Omega/\square$ 、1カ月後は $pH = 4.2$ 、 $R_s = 4.7 \times 10^7 \Omega/\square$ 、3カ月後では $pH = 3.8$ 、 $R_s = 5.0 \times 10^8 \Omega/\square$ であった。ここで得られた水溶液は、常温で水溶液状態で放置するとpHは大きく低下し、またガラス塗膜の表面抵抗値が上昇した。電子材料誌（1990年、12月号、48頁～54頁）によれば、荷電粒子線を照射する工程における帯電現象を防止するには塗膜の表面抵抗値が $5 \times 10^7 \Omega/\square$ 以下であることが求められているので、 $pH = 5.0$ の水溶液は1ヵ月常温放置後にはその効果が十分ではなくなることがわかる。

【0047】

【発明の効果】分子内に芳香族スルホン酸基を有する自己ドーパ型導電性高分子化合物の水溶液に、pH緩衝作用を有する化合物（例えば弱酸と塩基を含む混合物）を含有させることによって、大気中常温下でも該水溶液のpH低下が抑止でき、その結果塗膜の表面抵抗値の上昇を極端に抑制できる効果をはじめて見いだした。本発明の安定性の優れた帯電防止処理剤は、塗布法等の簡便な方法によって産業上帯電防止の必要な各種用途に対して優れた帯電防止効果及びその方法を提供できる。また、本発明の帯電防止処理剤は、半導体製造工程における帯電防止の必要な被覆物品を提供できるだけでなく、導電性材料として加工性の要求される電極、湿度センサー、バイオセンサー等に用いられる電極活物質、ECD等のエレクトロニクス表示素子、非線形光学素子材料等の光学材料に幅広く利用できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

G O 1 T 1/28

G O 1 T 1/28

H O 1 L 21/027

H O 1 L 21/30

5 2 8

(72)発明者 木下 芳夫

福島県河沼郡河東町大字東長原字長谷地

111 昭和電工株式会社東長原工場内